

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-196570

(43)Date of publication of application : 07.11.1984

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

(21)Application number : 58-069935

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 22.04.1983

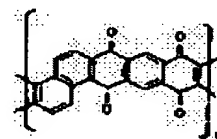
(72)Inventor : KOBAYASHI MASAO

(54) CELL

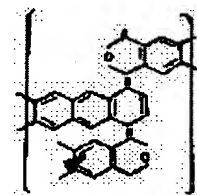
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell having high energy density, high charge/discharge efficiency, long cycle life, low self-discharge rate and flat discharge voltage by employing polyacene quinone radical copolymer as an electrode.

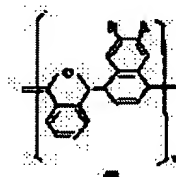
CONSTITUTION: Polyacene quinone radical copolymer is produced through reaction of acid anhydride and aromatic compound and has following different structure in accordance to acid anhydride and aromatic compound. Said polyacene quinone copolymer may be employed as film, powder, short fiber, etc. while other conductive material such as graphite, carbon black, acetylene black, metal powder, carbon fiber, etc. may be mixed or a metal mesh may be placed as a current collector. Conductive radical copolymer to be produced by doping said radical copolymer can be also employed for the positive or negative electrode.



40



41



42

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—196570

⑪ Int. Cl.³
H 01 M 4/60

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 電 池

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑮ 特 願 昭58—69935

⑯ 出 願 人 株式会社日立製作所

⑰ 出 願 昭58(1983)4月22日

東京都千代田区丸の内一丁目5

⑱ 発 明 者 小林征男

番1号

東京都世田谷区玉川4—19—14

⑲ 代 理 人 弁理士 菊地精一

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

電 池

2. 特許請求の範囲

ポリアセンキノラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極および負極の電極に用いた電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアセンキノラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極および負極の電極に用いた電池に関する。

遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラー・ナツタ触媒を用いてアセチレンを重合して得られるアセチレン高重合体はその電気伝導度が半導体領域にあることにより、電気・電子素子として有用な有機半導体材料であることはすでに知られている。

アセチレン高重合体の実用的成形品を製造する

方法としては、

(イ) 粉末状アセチレン高重合体を加圧成形する方法、および

(ロ) 特殊な重合条件下で重合と同時に膜状に成形して、繊維状微結晶(フィブリル)構造を有し、かつ機械的強度の大きい膜状アセチレン高重合体を得る方法(特公昭48-32581号)が知られていた。

上記(イ)の方法で得られる粉末状アセチレン高重合体成形品を BF_3 、 BCl_3 、 HCl 、 C_2H_2 、 SO_2 、 NO_2 、 HCN 、 O_2 、 NO 等の電子受容性化合物(アクセプター)で化学的に処理すると電気伝導度が最高3桁上昇し、逆にアンモニアやメチルアミンのような電子供与性化合物(ドナー)で処理すると電気伝導度が最高4桁低下することもすでに知られている〔D. J. Berets et al., Trans. Faraday Soc., 64, 823 (1968)〕。

また、(ロ)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体に、 I_2 、 C_2H_4 、 Br_2 、 ICl 、 IBr 、 AsF_5 、 SbF_5 、 PF_5 等の如き電子受容性化合物または Na 、 K 、 Li の如

き電子供与性化合物を化学的にドーブすることによつてアセチレン高重合体の電気伝導度を $10^{-8} \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の広い範囲にわたつて自由にコントロールできることもすでに知られている [J. C. S. Chem. Commu., 578 (1977), Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977), J. Am. Soc., 100, 1013 (1978), J. Chem. Phys., 69, 5098 (1978)]。このドーブされた膜状アセチレン高重合体を一次電池の正極の材料として使用するという考えもすでに提案されている (Molecular Metals, NATO Conference Series, Series, Series VJ, 471-489 (1978))。

一方、前記の化学的にドーピングする手法以外に、電気化学的に C_6O_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , AsF_4^- , CF_3^- , SO_3^- , BF_4^- 等の如きアニオンおよび R_4N^+ (R : アルキル基) の如きカチオンをアセチレン高重合体にドーブして P 型および n 型の電導性アセチレン高重合体を製造する方法もすでに開発されている [J. C. S. Chem. Commu., 1979 594, C & EN Jan. 26, 39 (1981), J. C. S. Chem. Commu.,

(3)

開放端電圧は 2.5 V、短絡電流密度は約 3 mA/cm² であつた。

この電池は、電極として軽量化および小型化が容易なアセチレン高重合体をその電極材料として用いているので、高エネルギー密度を有する軽量化・小型化が容易でかつ安価な電池として注目を集めている。また、特開昭 56-13646 号では、アセチレン高重合体以外にもポリ (p-フェニレン)、ポリ (m-フェニレン)、ポリ (硫黄フェニレン)、ポリ (フェニルアセチレン)、ポリピロール等も電極材料として有用であることが開示されている。しかし、今までに知られている前記した主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物を電極の活性物質として用いた電池のサイクル寿命、放電時の電圧平坦性、充・放電効率等の性能は必ずしも満足できるものではなかつた。

本発明者は、上記の点に鑑みて、高エネルギー密度を有し、サイクル寿命、充・放電効率及び放電時の電圧の平坦性が良好で、軽量化、小型化が容易で、かつ安価な電池を得るべく種々検討した

(5)

1981, 317)。そして、(ii)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体を用いて電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な電池が報告されている (Paper Presented at the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Hersinger, Denmark, 10-15, August 1980)。この電池は(ii)の方法で得られる、例えば 0.1 mm の厚さのアセチレン高重合体フィルム二枚をそれぞれ正・負の電極とし、ヨウ化リチウムを含むテトラヒドロフラン溶液にこれを浸して 9 V の直流電源につなぐとヨウ化リチウムが電気分解され、正極のアセチレン高重合体フィルムはヨウ素でドーブされ、負極のアセチレン高重合体フィルムはリチウムでドーブされる。この電解ドーピングが充電過程に相当することになる。ドーブされた二つの電極に負荷をつなげばリチウムイオンとヨウ素イオンが反応して電力が取り出せる。この場合、開放端電圧 (Voc) は 2.8 V、短絡電流密度は 5 mA/cm² であり、電解液に過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を使用した場合、

(4)

結果、本発明を完成したものである。

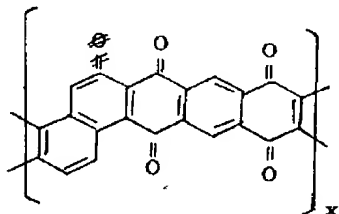
即ち、本発明はポリアセチレンラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーブして得られる電導性ラジカル重合体を正極および負極の電極に用いた電池に関する。

本発明の方法によつて得られる電池は、前記した主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物または該高分子化合物にドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を電極として用いた二次電池に比較して、(i)エネルギー密度が大きい。(ii)放電時の電圧の平坦性が良好である。(iii)自己放電が少ない。(iv)充・放電の繰り返しの寿命が長い、という利点を有する。

本発明で用いられるポリアセチレンラジカル重合体は、酸無水物と芳香族化合物との反応によつて得られる。ここでいう酸無水物の具体例としては、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水メリット酸等があげられ、また、芳香族化合物の具体例としては、ピフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アンスラセン、フェナンスレン、ピレ

(6)

ン、クリセン、トリフェニルクロロメタン、トリフェニルメタン、フルオロアンズレン、ジベンズピレン、ピセン、アクリジン、フェナジン、フェノチアジン、フェロセン等があげられるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。ポリアセンキノンラジカル重合体の構造式は、用いる酸無水物および芳香族化合物の種類によつて異なるため一般式で表わすことは困難であるが、その具体例として(I)、(II)または(III)式の構造を有する重合体をあげることができるが、これ等に限定されるものではないことは言うまでもない。



(I)

(7)

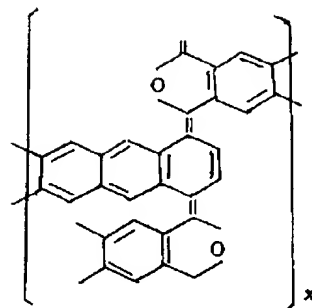
R. D. Hartman, J. Polym. Sci., Part C, 17, 187(1967) に記載されており、本発明で用いられるポリアセンキノンラジカル重合体はこれらに記載されている方法によつて製造することができるが、必ずしもこれらの方法にのみ限定されるものではない。

本発明において用いられるポリアセンキノンラジカル重合体は膜状、粉末状、短繊維状等、いずれの形態のものも用いることができる。

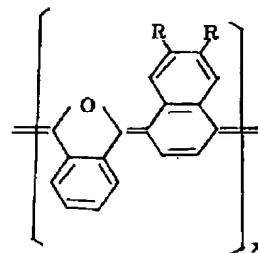
また、ポリアセンキノンラジカル重合体に他の適当な導電材料、例えばグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、金属粉、炭素繊維等を混合することも、また、集電体として金属(8)電等を入れることも一向に差し支えない。

本発明の電池の正極および負極の電極としては、ポリアセンキノンラジカル重合体ばかりでなく該ラジカル重合体にドーパントをドーピングして得られる電導性ラジカル重合体も用いることができる。ポリアセンキノンラジカル重合体へのドーパントのドーピング方法は、化学的ドーピングおよび電

(9)



(II)



(III)

これらポリアセンキノンラジカル重合体の具体例およびその製造法については H. A. Pohl, and E. H. Englehardt, J. Phys. Chem., 66, 2085(1962), J. W. Mason, H. A. Pohl and,

(8)

気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。

化学的にドーピングするドーパントとしては、従来知られている種々の電子受容性化合物および電子供与性化合物、即ち、(I)ヨウ素、臭素およびヨウ化臭素の如きハロゲン、(II)五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、フッ化アルミニウム、 NbF_5 , TaF_5 , WF_6 , $FeCl_3$ および $CdCl_2$ 等の如き金属ハロゲン化合物、(III)硫酸、過塩素酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸およびクロロ硫酸の如きプロトン酸、(IV)三酸化イオウ、二酸化窒素、ジフルオロスルホンルバーオキシドの如き酸化剤、(V) $AgClO_4$ 、(VI) テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニール、2,3-ジクロル-5,6-ジシアノバラベンゾキノン、2,3-ジブrom-5,6-ジシアノバラベンゾキノン、(VII) CrO_2Cl_2 , $VOCl_3$, (VIII) $NO^+SbF_6^-$, $NO_2^+SbF_6^-$, $NO^+AsF_6^-$, $NO^+PF_6^-$, $NO_2^+PF_6^-$, $NO^+BF_4^-$, $NO^+ClO_4^-$, (IX) 2.

(10)

4,6-トリニトロフェノール、2,4,6-トリニトロフェニルスルホン酸、2,4,6-トリニトロフェニルカルボン酸、(X) Li, Na, K の如きアルカリ金属等をあげることができる。

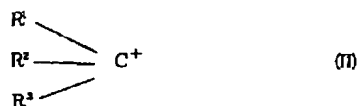
一方、電気化学的にドーピングするドーパントとしては、(i) PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , SbCl_6^- の如きVa族の元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如きIIIa族の元素のハロゲン化物アニオン、 I^- (I_3^-)、 Br^- , Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き過塩素酸アニオンなどの陰イオン・ドーパント(いずれもP型電導性重合体を与えるドーパントとして有効)および(ii) Li^+ , K^+ , Na^+ の如きアルカリ金属イオン、 R_nN^+ (R: 炭素数1~20の炭化水素基) の如き1級アンモニウムイオンなどの陽イオン・ドーパント(いずれもn型電導性重合体を与えるドーパントとして有効)等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。

上述の陰イオン・ドーパントおよび陽イオン・ドーパントを与える化合物の具体例としては

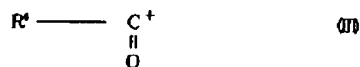
(II)

~15のアリール(aryl)基、mはXが酸素原子のとき0であり、Xが窒素原子のとき1である。nは0または1~5である。)

または次式(III)もしくは(IV)で表わされるカルボニウム・カチオン:



および

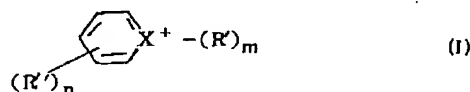


(上式中、 R^1 , R^2 , R^3 は水素原子(R^1 , R^2 , R^3 は同時に水素原子であることはない)、炭素数1~15のアルキル基、アリール(aryl)基、炭素数6~15のアリール(aryl)基または $-\text{OR}^5$ 基、但し R^5 は炭素数が1~10のアルキル基または炭素数6~15のアリール(aryl)基を示し、 R^4 は水素原子炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のア

(13)

LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , NaI , NaPF_6 , NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaClO_4 , KI , KPF_6 , KSbF_6 , KAsF_6 , KClO_4 , $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+(\text{AsF}_6)^-$, $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+(\text{PF}_6)^-$, $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+(\text{ClO}_4)^-$, LiBF_4 等をあげることができるが必ずしもこれ等に限定されるものではない。これらのドーパントは一種類、または二種類以上を混合して使用してもよい。

前記以外の陰イオン・ドーパントとしては HF_2^- アニオンであり、また、前記以外の陽イオン・ドーパントとしては次式(I)で表わされるピリリウムまたはピリジニウム・カチオン:

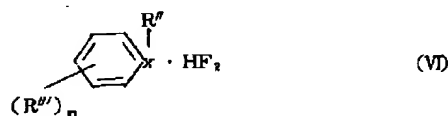


(式中、Xは酸素原子または窒素原子、 R' は水素原子または炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 R'' はハロゲン原子または炭素数が1~10のアルキル基、炭素数が6

(12)

アリール基である。)]である。

用いられる HF_2^- アニオンは通常、下記の一般式(IV)、(V)または(VI):

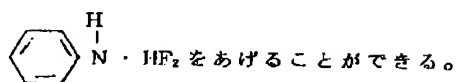


(但し、上式中 R , R'' は水素原子または炭素数が1~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、 R'' は炭素数が1~10のアルキル基、炭素数6~15のアリール(aryl)基、xは酸素原子または窒素原子、nは0または5以下の正の整数である。Mはアルカリ金属である)

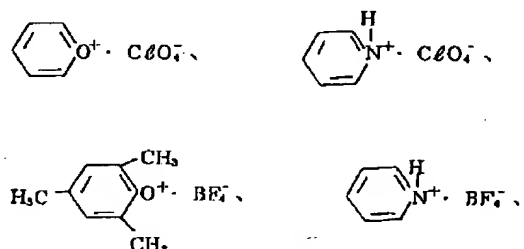
で表わされる化合物(フッ化水素塩)を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによつて得られる。上式(IV)、(V)および(VI)で表わされる化合物の具体例としては $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HF}_2$, $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{HF}_2$,

(14)

Na·HF₂、K·HF₂、Li·HF₂ および



上記式(1)で表わされるピリリウムもしくはピリジニウムカチオンは、式(1)で表わされるカチオンと ClO₄⁻、BF₄⁻、AlCl₄⁻、FeCl₄⁻、SnCl₄⁻、PF₆⁻、PCl₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、CF₃SO₃⁻、HF₂⁻ 等のアニオンとの塩を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。そのような塩の具体例としては



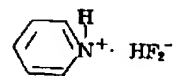
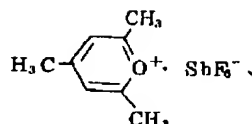
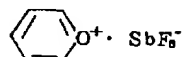
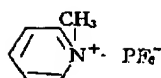
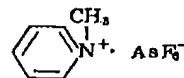
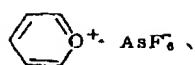
(15)

BF₄⁻、AlCl₄⁻、AlBr₄⁻、FeCl₄⁻、SnCl₄⁻、PF₆⁻、PCl₆⁻、SbCl₆⁻、SbF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻ 等をあげることができ、また、カルボニウム塩の具体例としては、例えば (C₆H₅)₃C·BF₄、(CH₃)₃C·BF₄、HCO·AlCl₃、HCO·BF₃、C₆H₅CO·SnOCl₃ 等をあげることができる。

ポリアセンキノンジカル重合体にドーブされるドーバントの量は、高分子の繰り返し単位1モルに対して2～300モル%であり、好ましくは10～200モル%である。ドーブしたドーバントの量が2モル%未満でも300モル%を超えても良好な電池性能を有する電池を得ることはできない。

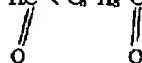
ドーブ量は電解の際に流れた電気量をコントロールすることによって自由に制御することができる。一定電流下でも一定電圧下でもまた電流および電圧の変化する条件下のいずれの方法でドーピングを行なつてもよい。ドーピングの際の電流値、電圧値およびドーピング時間等は、用いるポリアセンキノンジカル重合体の種類、嵩さ密度、ドーバントの種類、電解液の種類、要求される電気

(17)



等をあげることができる。

上記式(11)または(12)で表わされるカルボニウム・カチオンの具体例としては (C₆H₅)₃C⁺、(CH₃)₃C⁺、HC⁺、C₆H₅C⁺をあげることができる。



これらのカルボニウムカチオンは、それらと陰イオンの塩(カルボニウム塩)を支持電解質として適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。ここで用いられる陰イオンの代表例としては、

(16)

伝導度によって異なるので一概に規定することはできない。

電気化学的ドーピングの際の電解液の有機溶媒としては例えばエーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメチルシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン

(18)

酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。

本発明の電池において、ポリアセンキノンラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーピングして得られる電導性ラジカル重合体を正極および負極として用いる場合、電池の電解液の支持電解質は前記の電気化学的ドーピングの際に用いたものと同様のものが用いられ、ドーピング方法も前記方法および従来公知の方法 (J. C. S., Chem. Comm., 1981, 317) に準じて行なうことができる。

本発明の電池において用いられる電解質の濃度は用いるポリアセンキノンラジカル重合体の種類、充・放電条件、作動温度、電解質の種類および有機溶媒の種類等によつて異なるので一概に規定することはできないが、通常は0.001~10モル/lの範囲であり、過飽和の状態でも使用することができる。

本発明において、ポリアセンキノンラジカル重

(19)

載用バッテリーとして最適である。

以下に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

〔ポリアセンキノンラジカル重合体の合成〕

ナフタレン：無水ピロメリット酸： ZnCl_2 = 1 : 1 : 2 (モル比) の混合物を J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962) に記載されている方法と全く同様の方法で反応および後処理を行なつて(1)式の構造を有する黒色粉末のポリアセンキノンラジカル重合体を得た。得られた黒色粉末の重合体を10 ton/cm² の圧力で加圧成形してシート状成形品を得た。

〔電池実験〕

前記の方法で得られたシート状ポリアセンキノンラジカル重合体より、幅が0.5 cmで長さが2.0 cmの2枚の小片を切り出して、それぞれ正極および負極とした。正極と負極の間の距離は3 mmにした。Et₄N·BF₄ の濃度が1.0モル/lのスルホラン溶液を電解液として用い、一定流下(0.5 mA

(21)

合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーピングして得られる電導性ラジカル重合体は、電池の正極および負極の電極として用いられる。

本発明において必要ならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂の多孔質膜や天然繊維紙を隔膜としても一向に差し支えない。

また、本発明の電池は薄い電池でよく、紙のように薄い電池でさえよく、複数の層を互いに積み重ねて直列または並列に互いに結合してもよく、或いは一本の長い電池をそれ自体を巻くかまたは螺旋状にしてもよい。

本発明のポリアセンキノンラジカル重合体または該ラジカル重合体にドーパントをドーピングして得られる電導性ラジカル重合体を正極および負極の電極として用いた電池は、高エネルギー密度を有し、充・放電効率が高く、サイクル寿命が長く、自己放電率が小さく、放電時の電圧の平坦性が良好である。また、本発明の電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン自動車および電力貯

(20)

/cm²) で70分間充電を行なつた(ドーピング量8モル%に相当する電気量)。充電終了後、直ちに一定電流下(0.5 mA/cm²) で放電を行ない、電圧が1.0 Vになつたところで再度前記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を行なつたところ、繰り返し回数が307回まで可能であつた。

10回目の繰り返し試験の結果から、活物質1 kgに対するエネルギー密度(理論エネルギー密度)は273w·hr/kgであり、充・放電効率は94%であつた。また、放電時に電圧が1.5 Vまでに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は92%であつた。

また、充電した状態で48時間放置したところ、その自己放電率は6%であつた。

比較例 1

〔膜状アセチレン高重合体の製造〕

窒素雰囲気下で内容積500mlのガラス製反応容器に1.7 mlのチタニウムテトラブトキサイドを加え、30 mlのアニソールに溶かし、次いで2.7 mlの

(22)

トリエチルアルミニウムを撈拌しながら加えて触媒溶液を調製した。

この反応容器を液体窒素で冷却して、系中の窒素ガスを真空ポンプで排気した。次いで、この反応容器を -78°C に冷却し、触媒溶液を静止したまま、1気圧の圧力の精製アセチレンガスを吹き込んだ。

直ちに、触媒溶液表面で重合が起り、膜状のアセチレン高重合体が生成した。アセチレン導入後、49分で反応容器系内のアセチレンガスを排気して重合を停止した。窒素雰囲気下で触媒溶液を注射器で除去した後、 -78°C に保つたまま精製トルエン100mlで5回繰り返し洗浄した。トルエンで膨潤した膜状アセチレン高重合体は、フィブリルが密に絡み合った均一な膜状膨潤物であつた。次いでこの膨潤物を真空乾燥して金属光沢を有する赤紫色の厚さ85 μm で、シス含量98%の膜状アセチレン高重合体を得た。また、この膜状アセチレン高重合体の嵩さ密度は0.45 g/cc であり、その電気伝導度(直流四端子法)は 20°C で 3.2×10^{-9}

$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。

〔電池実験〕

前記の方法で得られた膜状アセチレン高重合体を正極および負極の両極に用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で電池の充・放電繰り返し実験を行なつたところ、繰り返し回数が198回で充電が不可能となつた。試験後、膜状アセチレン高重合体を取り出してみると、膜は破壊されており、その一部を元素分析、赤外分光法により解析したところ、大巾な劣化を受けていた。また、電解液も茶色に着色していた。

10回目の繰り返し試験の結果から、この電池の理論エネルギー密度は $252 \text{ w} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ で充・放電効率は87%であつた。また、放電時に電圧が1.5Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は87%であつた。

また、充電した状態で48時間放置したところ、その自己放電率は13%であつた。

(23)

(24)